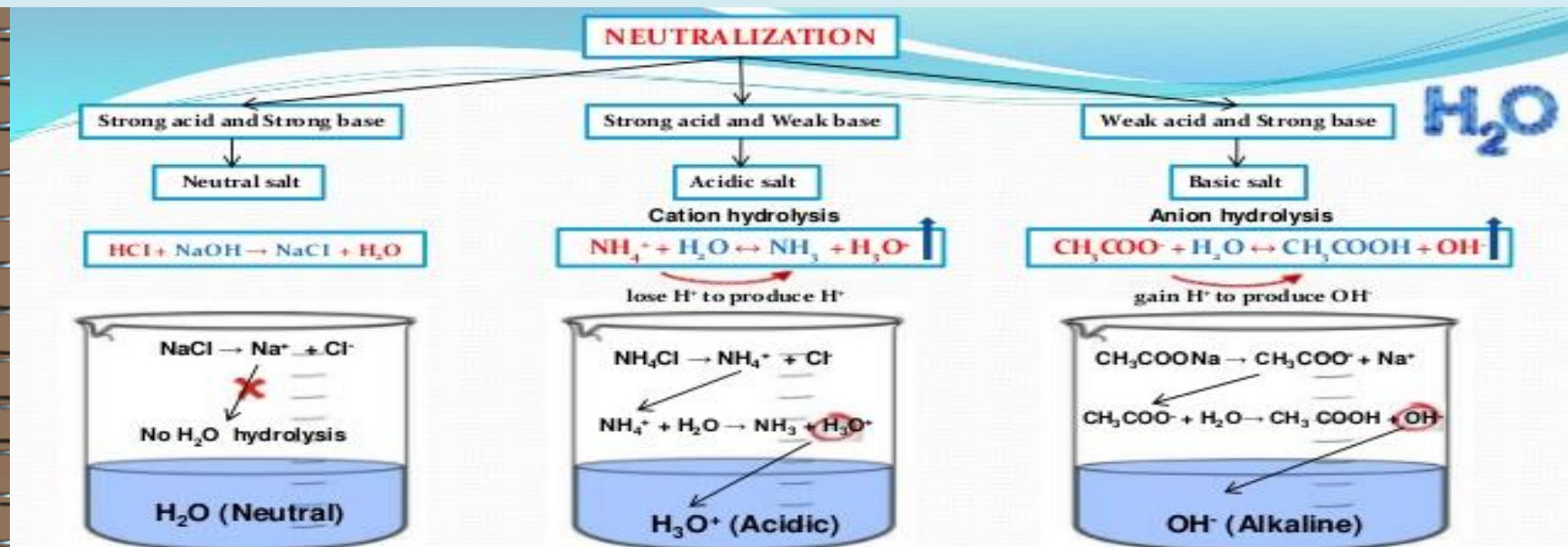


HYDROLYSIS-THERMODYNAMIC CONSIDERATIONS

Rubin Gulaboski

Faculty of Medical Sciences, Goce Delcev University, Stip,
Macedonia



Neutralization	Reaction	Salt	Salt hydrolysis	Type salt	pH salt
Strong acid + Strong base	$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow$	NaCl	No hydrolysis	Neutral salt	7
Strong acid + Weak base	$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow$	NH_4Cl	Cation hydrolysis	Acidic salt	< 7
Weak acid + Strong base	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow$	CH_3COONa	Anion hydrolysis	Basic salt	> 7
Weak acid + Weak base	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Anion/Cation hydrolysis	Depends	?



[Click here](#) on acidic buffer simulation



[Click here](#) buffer simulation

ХИДРОЛИЗА

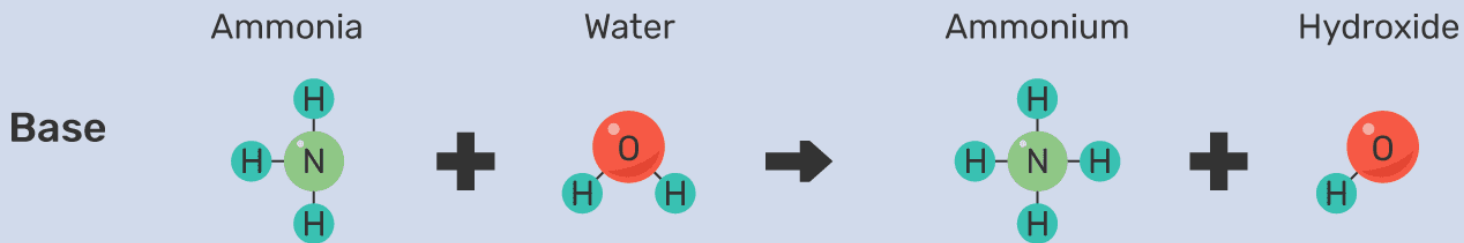
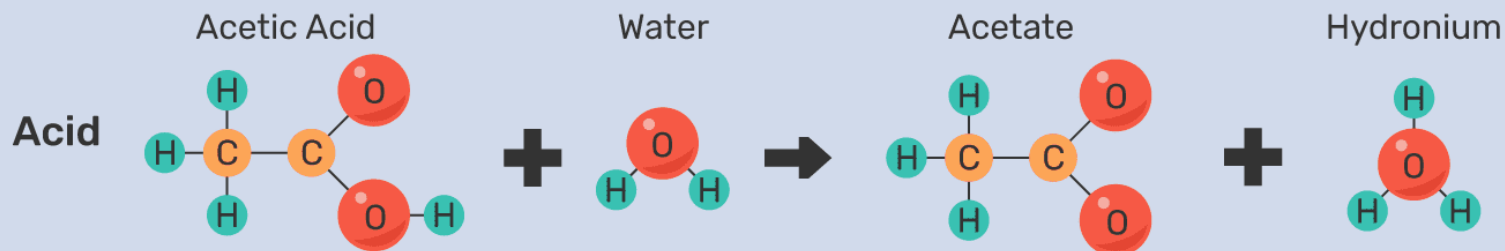
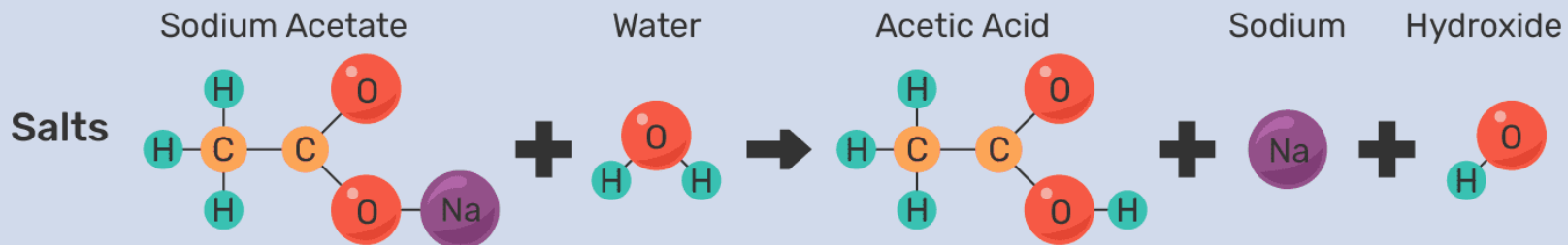
-киселинско базни својства на водените раствори на некои соли

-Познато е дека при растворувањето на одредени соли во вода, како на пример NaCl , KCl , K_2SO_4 , LiNO_3 и сл., рН на водените раствори не се менува, односно останува на вредност од 7.00 (т.е. исто како и рН на чистата вода).

-Меѓутоа при растворање на други соли во вода, како на пример NH_4NO_3 , NH_4Cl , CH_3COONa , NaCN и сл. лесно можеме да утврдиме дека рН на водените раствори се променило, односно рН на растворите станало помало или поголемо од 7.00. Ова се должи на процесите на Хидролиза на некои соли.

-под поимот хидролиза на соли ќе подразбираме взаемна интеракција на јоните од водата со јоните добиени од дисоцијацијата на солиите, при што често доаѓа до промена на рН на средината.

3 Common Types of Hydrolysis



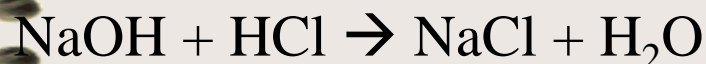
Да видиме сега како ќе ги објасниме процесите на хидролиза кај неколку различни примери на соли:

1. *Соли добиени од силни бази и силни киселини*

Видовме дека солите се соединенија што се добиваат при реакции на неутрализација помеѓу киселините и базите.

Притоа, во креирањето на солта учествува металниот катјон од базите и киселинскиот анјон од киселините.

Еве еден пример на реакција на неутрализација:



Солите, рековме, во воден раствор, не постојат како молекули, туку тие целосно се дисоцирани на јони.

Пример, солта NaCl во воден ратсвор не постои како целосна единка или молекула, туку NaCl се разложува на составните делови т.е. на јони од Na^+ и Cl^-



Поимот “хидратиран” означува дека јоните на Na^+ и Cl^- не се слободни, туку тие се обиколени со молекули од вода.

-Да видиме како ќе ги објасниме рамнотежните процеси што се случуваат кога во вода ќе раствориме сол добиена од јака база и јака киселина. Таков пример е солта NaCl.

Оваа сол може да се добие со реакција на неутрализација од јака база (NaOH) и јака киселина (HCl).

При рамнотежните реакции на хидролиза на солите, преку хемиски равенки ги пишуваме дисоцијациите и на солта и на водата, затоа што во овие процеси дисоцијацијата на водата игра огромна улога. Еве како тоа изгледа во примерот на NaCl.



Значи, кога солиа NaCl ќе ја раствориме во вода, во водениот раствор ќе бидат присутни следниве јони:

Na⁺ и Cl⁻ (добиеани од дисоцијацијата на NaCl), и H⁺ и OH⁻ добиени од дисоцијацијата на водата.

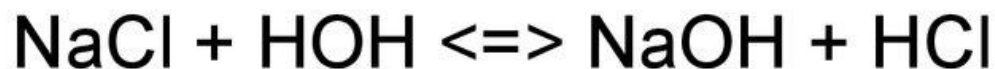
Во една ваква рамнотежа, можеме да претпоставиме дека катјоните од солта (Na^+) може да реагираат со анјоните од водата (OH^-), и обратно, катјоните од дисоцијацијата на водата (H^+) може да реагираат со анјоните добиени со дисоцијацијата на солта (Cl^-).

При една таква комбинација, би се добиле NaOH и HCl . Но, бидејќи и NaOH и HCl се силни електролити, тие во вода комплетно би дисоцирале на соодветните јони.

-Тоа би значело дека **во воден раствор на сол добиена од јака база и јака киселина, концентрацијата на H^+ јоните (тие се носители на киселинските својства) и концентрацијата на OH^- јоните (тие пак се носители на базните својства) би била идентична.**

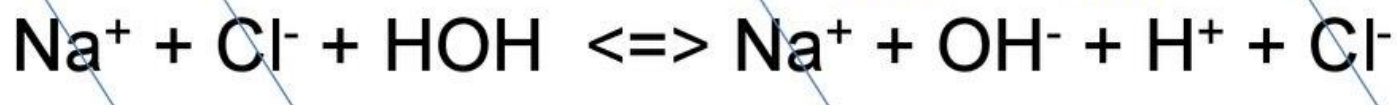
-Тоа имплицира дека при растворување на вакви соли во вода, pH на водениите раствори не се менува, или викаме дека **“солиите добиени од јаки бази и јаки киселини НЕ ХИДРОЛИЗИРААТ”**. Примери за такви соли се NaCl , KCl , K_2SO_4 , LiNO_3 , Na_2SO_4 , KNO_3 ...

1) SODIUM CHLORIDE NaCl



strong
base

strong
acid



(neutral medium, $\text{pH}=7$)

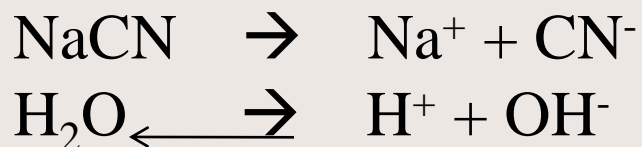
In solution strong base and strong acid are dissociated completely. The salt solution is neutral.
No hydrolysis.

Hydrolysis of Salts



2. Хидролиза на соли добиени од ЈАКИ БАЗИ и СЛАБИ КИСЕЛИНИ

-пример за една таква сол е NaCN. NaCN може да се смета дека е сол добиена при реакција на неутрализација од силната база NaOH и слабата киселина HCN. Во воден раствор на солта NaCN ќе постојат следните рамнотежи:



Значи, кога солиа NaCN ќе ја расџвориме во вода, во водениот расџвор ќе бидат ѓприсутни следните јони:

Na⁺ и CN⁻ (добиени од дисоцијацијата на NaCl), и H⁺ и OH⁻ добиени од дисоцијацијата на водата.

Во една ваква рамнотежа, можеме да претпоставиме дека катјоните од солта (Na^+) може да реагираат со анјоните од водата (OH^-), и обратно, катјоните од дисоцијацијата на водата (H^+) може да реагираат со анјоните добиени со дисоцијацијата на солта (CN^-).

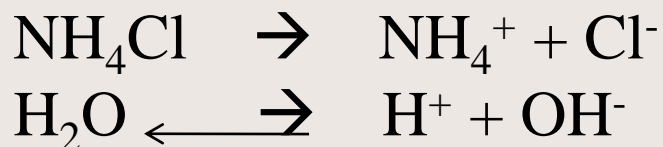
При една таква комбинација, би се добиле NaOH и HCN . Видејќи NaOH е јака база, таа во вода целосно би дисоцирала, на Na^+ и OH^- јони. HCN , пак, е слаба киселина, и таа во вода само делумно (многу малку би дисоцирала), при што би се добиле многу малку слободни H^+ јони во растворот.

-При една ваква ситуација, **во воден раствор на сол добиена од јака база и слаба киселина, концентрацијата на H^+ јоните (тие се носители на киселинските својства) би била многу помала од концентрацијата на OH^- јоните (тие се носители на базните својства).**

-Тоа имплицира дека при расстворување на вакви соли во вода, pH на водениите расствори би било базно, или викаме дека **“солиите добиени од јаки бази и слаби киселини ХИДРОЛИЗИРААТ БАЗНО”**. Примери за такви соли се NaCN , CH_3COONa , Na_2S , Натриум цитрат, натриум тартарат ...

3. Хидролиза на соли добиени од ЈАКИ КИСЕЛИНИ и СЛАБИ БАЗИ

-пример за една таква сол е NH_4Cl . NH_4Cl може да се смета дека е сол добиена при реакција на неутрализација од силната киселина HCl и слабата база NH_4OH . Во воден раствор на солта NH_4Cl ќе постојат следните рамнотежи:



Значи, кога солиа NH_4Cl ќе ја расџвориме во вода, во водениот расџвор ќе бидат ѓприсутни следниџе јони:

NH_4^+ и Cl^- (добиени од дисоцијацијата на NH_4Cl), и H^+ и OH^- добиени од дисоцијацијата на водата.

Во една ваква рамнотежа, можеме да претпоставиме дека катјоните од солта (NH_4^+) може да реагираат со анјоните од водата (OH^-), и обратно, катјоните од дисоцијацијата на водата (H^+) може да реагираат со анјоните добиени со дисоцијацијата на солта (Cl^-).

При една таква комбинација, би се добиле NH_4OH и HCl . Видејќи HCl е јака киселина, таа во вода целосно би дисоцирала, на H^+ и Cl^- јони. NH_4OH , пак, е слаба база, и таа во вода само делумно (многу малку би дисоцирала), при што би се добиле многу малку слободни OH^- јони во растворот.

При една ваква ситуација, **во воден раствор на сол добиена од јака киселина и слаба база, концентрацијата на H^+ јоните (тие се носители на киселинските својства) би била многу поголема од концентрацијата на OH^- јоните (тие се носители на базните својства).**

*-Тоа имплицира дека при растворување на вакви соли во вода, рН на водениот раствор би било кисело, или викаме дека “солиите добиени од јаки киселини и слаби бази **ХИДРОЛИЗИРААТ КИСЕЛО**“. Примери за такви соли се NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ...*

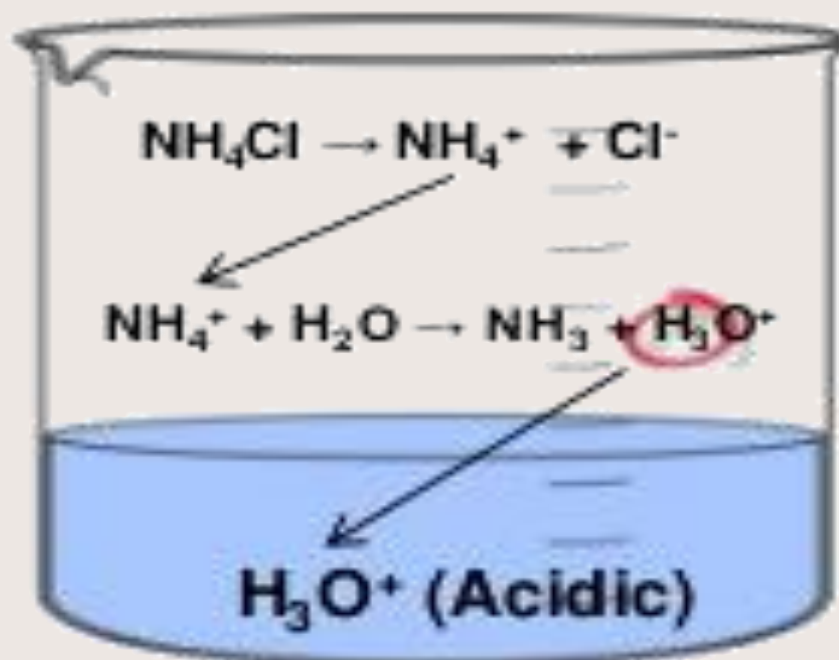
Strong acid and Weak base

Acidic salt

Cation hydrolysis



lose H^+ to produce H^+



-За полесно да запаметиме како ќе хидролизираат
некои соли, бидејќи е да се знае следново правило:

-хидролизираат само соли добиени со комбинација
на јаки киселини и слаби бази, или јаки бази и слаби киселини,
(а исто и соли добиени од слаби бази и слаби киселини).

Притоа, секогаш соли ќе хидролизира
(т.е. pH ќе се промени во однос на pH на чистата вода)
во истата насока како јонот од соли што потекнува
од која што е “силно”. -Имено, ако катијонот од соли
потекнува од силна база, тогаш соли ќе хидролизира базно.
-Ако, пак, анијонот од соли потекнува од силна киселина,
тогаш соли ќе хидролизира кисело.

-НЕ ХИДРОЛИЗИРААТ соли добиени од јаки бази и
јаки киселини!!

(ТРЕБА да се знае дека соли од слаби бази и слаби
киселини ќе хидролизираат слабо базно или слабо кисело,
во зависност од тоа кој од јоните во солта потекнува од “посилниот”
од двата слаби електролити од кои е составена таквата сол)

Катјон и анјон
потекнуваат од

Катјон од силна база,
Анјон од силна киселина

Нема Хидролиза



$$\text{pH} = 7$$

Катјон од силна база,
Анјон од слаба киселина

Хидролизира анјон
pH ќе биде БАЗНО



$$\text{pH} > 7$$

Катјон од слаба база,
анјон од силна киселина

Хидролизира катјон
pH ќе биде КИСЕЛО



$$\text{pH} < 7$$

Катјон од слаба база,
Анјон од слаба киселина

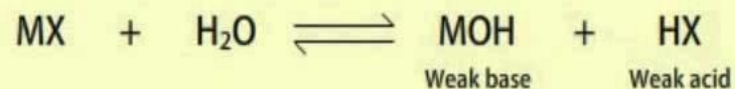
Слабо кисело или
Слабо базно



Hydrolysis of Salts and pH of their Solutions

Salt of weak acid and weak base

The hydrolysis of a salt MX of this type :



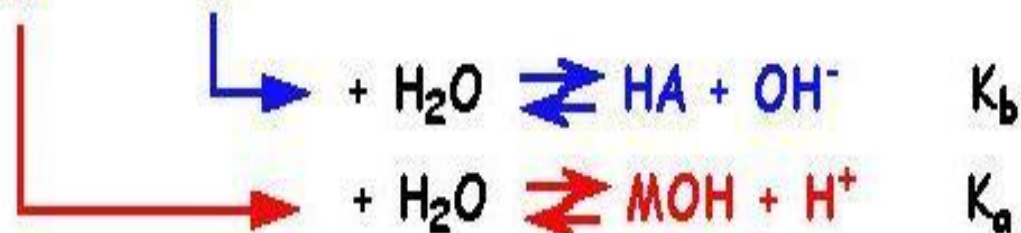
In solution MX, the weak acid HX and weak base MOH both remain in partially dissociated form.



← MX



Salt hydrolysis is the reverse of neutralization



$K_a = K_b$ the solution is neutral
 $K_a > K_b$ the solution is acidic
 $K_a < K_b$ the solution is basic

Salts : Acidic, Basic, and Neutral

<u>Acid</u>	<u>Base</u>	<u>Salt</u>
Strong	Strong	Neutral
Strong	weak	Acidic
weak	Strong	Basic

NEUTRALIZATION

Strong acid and Strong base

Neutral salt



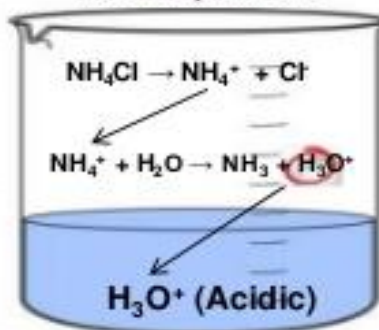
Strong acid and Weak base

Acidic salt

Cation hydrolysis



lose H^+ to produce H^+



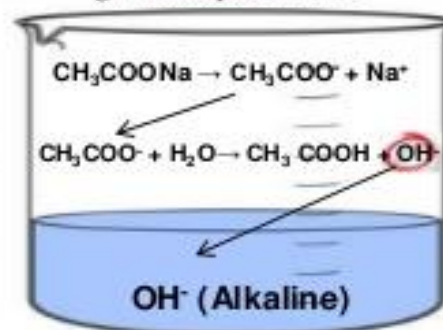
Weak acid and Strong base

Basic salt

Anion hydrolysis



gain H^+ to produce OH^-



Neutralization	Reaction	Salt	Salt hydrolysis	Type salt	pH salt
Strong acid + Strong base	$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow$	NaCl	No hydrolysis	Neutral salt	7
Strong acid + Weak base	$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow$	NH_4Cl	Cation hydrolysis	Acidic salt	< 7
Weak acid + Strong base	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow$	CH_3COONa	Anion hydrolysis	Basic salt	> 7
Weak acid + Weak base	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Anion/Cation hydrolysis	Depends	?



Click [here](#) on acidic buffer simulation



Click [here](#) buffer simulation

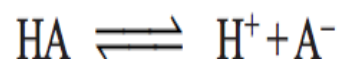
КОНСТАНТА НА ХИДРОЛИЗА-А) случај кога хидролизира анјонот од солта, а анјонот потекнува од слаба киселина

Земаме прво рамнотежа на дисоцијација на вода:



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots(2)$$

За дисоцијација на слаба киселина НА



Константата на дисоцијација K_a на оваа слаба киселина НА е

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots(3)$$

Со делење на формулите (2) со (3) добиваме

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_h$$

или

$$\frac{K_w}{K_a} = K_h$$

...(4)

**...КОНСТАНТА НА ХИДРОЛИЗА-А) случај кога хидролизира
анјонот од солта, а анјонот потекнува од слаба киселина**

$$K_h = K_w / K_a$$

Каде

K_h е константа на кидролиза

K_w е јонскиот производ на водата

K_a е константа на ацидитет (дисоцијација) на слабата киселина
од која што потекнува анјонот што хидролизира

**КОНСТАНТА НА ХИДРОЛИЗА-Б) случај кога хидролизира
КАТЈОНОТ од солта, а тој катјон потекнува од слабак база**

$$K_h = K_w / K_b$$

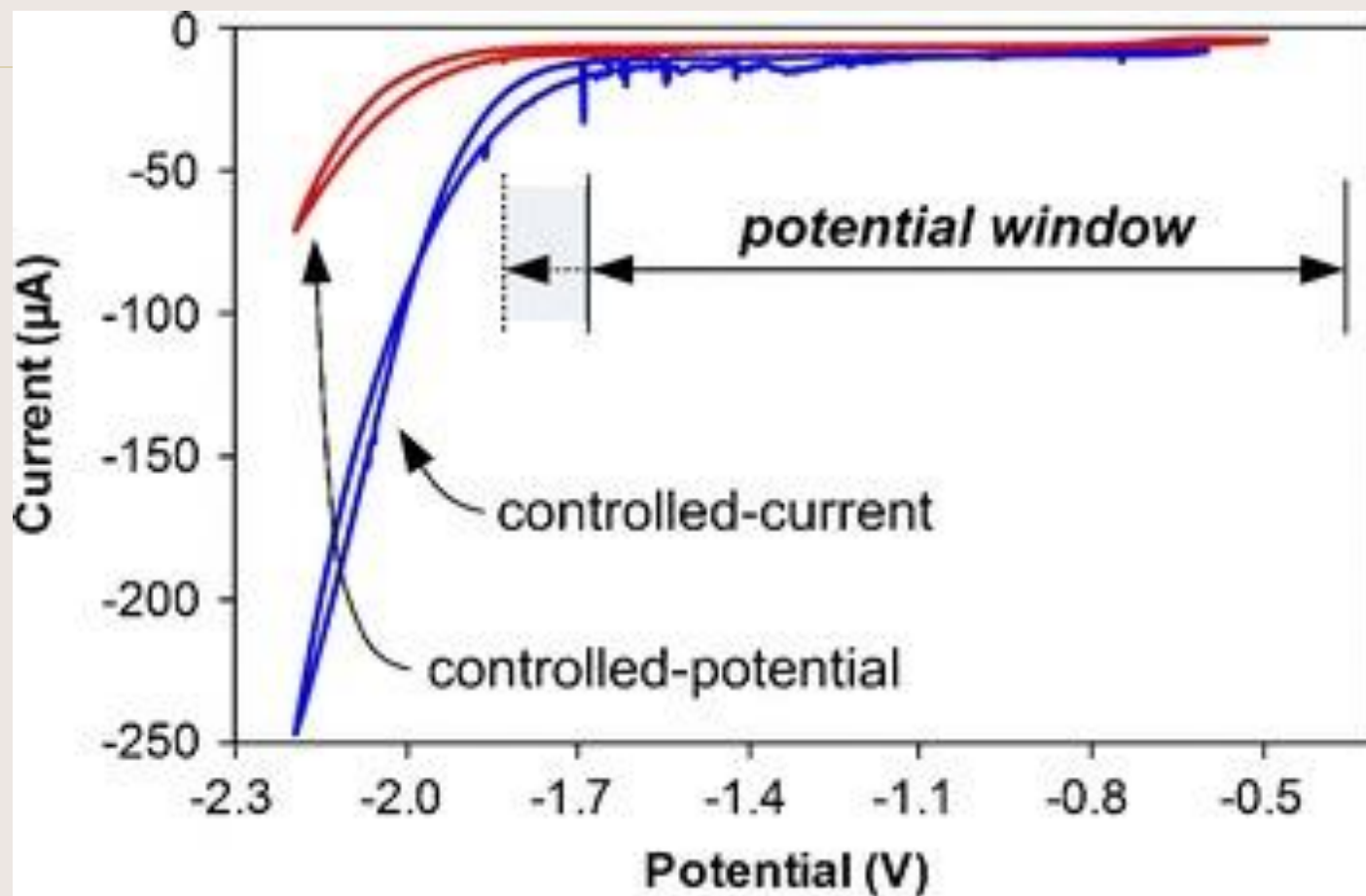
Каде

K_h е константа на кидролиза

K_w е јонскиот производ на водата

K_b е константа на базицитет (дисоцијација) на слабата база
од која што потекнува катјонот што хидролизира

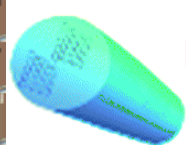
Voltammetry and Hydrolysis



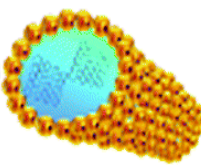


- a) With PKC
b) Without PKC

PAN-Au/G

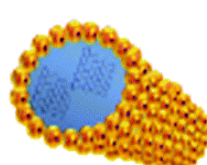


NaBH_4
10 hr



N_2
800 °C

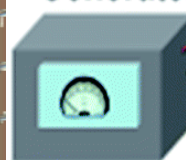
CPAN-Au/G



Nanofiber

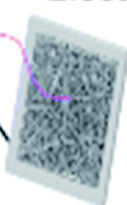
Carbonization

High Voltage
Generator



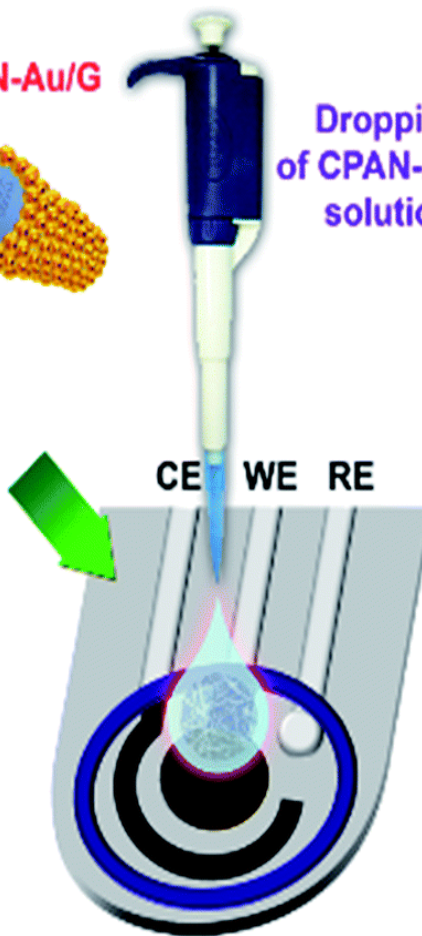
Ground

Collecting
Electrode



Electrospinning process

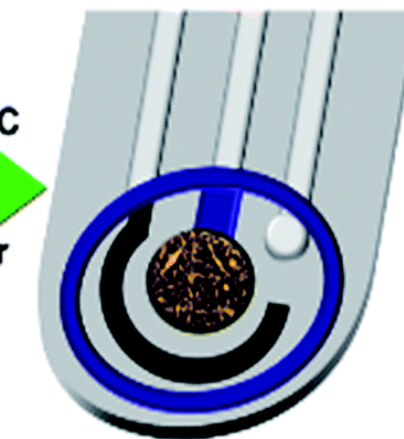
Dropping
of CPAN-Au/G
solution



BARE Electrode

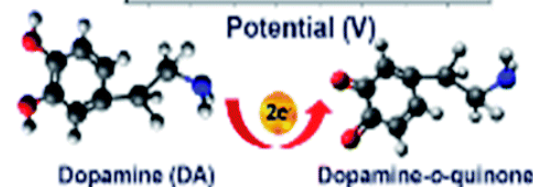
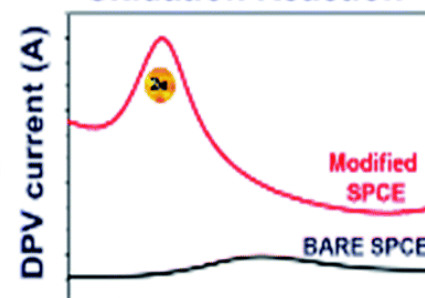
60 °C

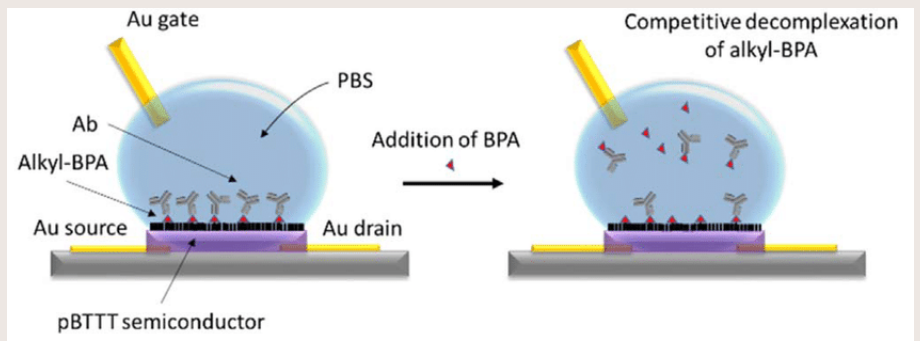
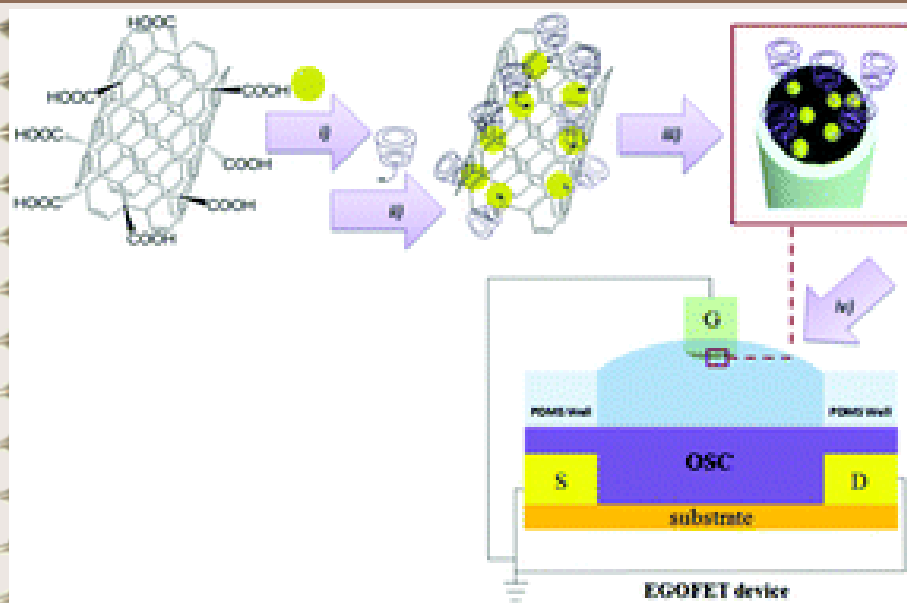
2 hr



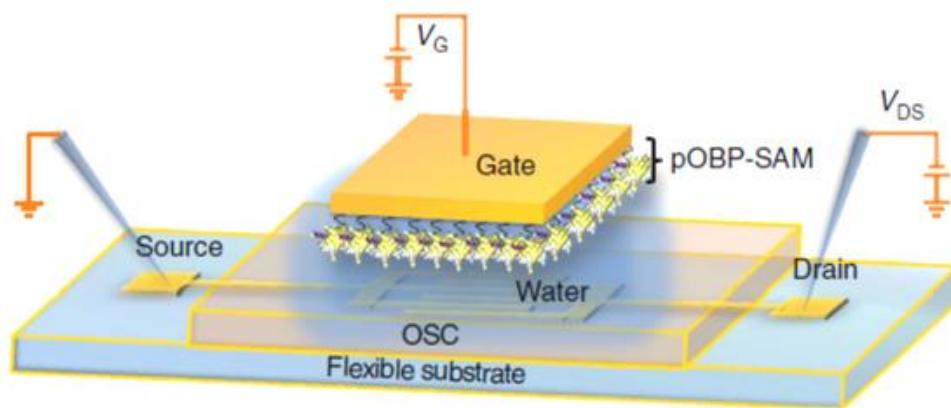
Modified Electrode

Oxidation Reaction

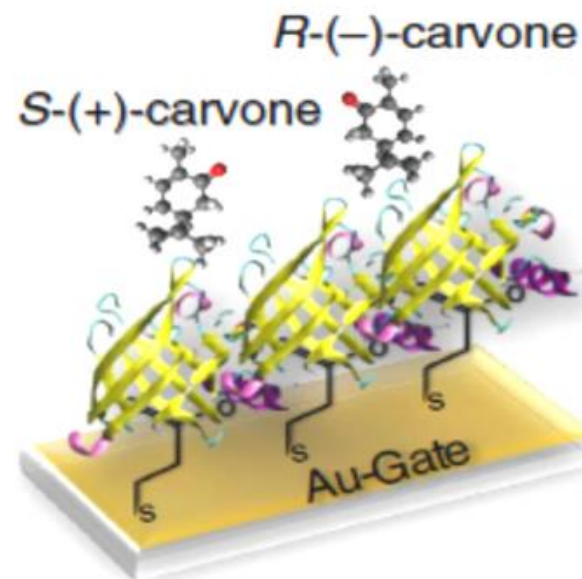




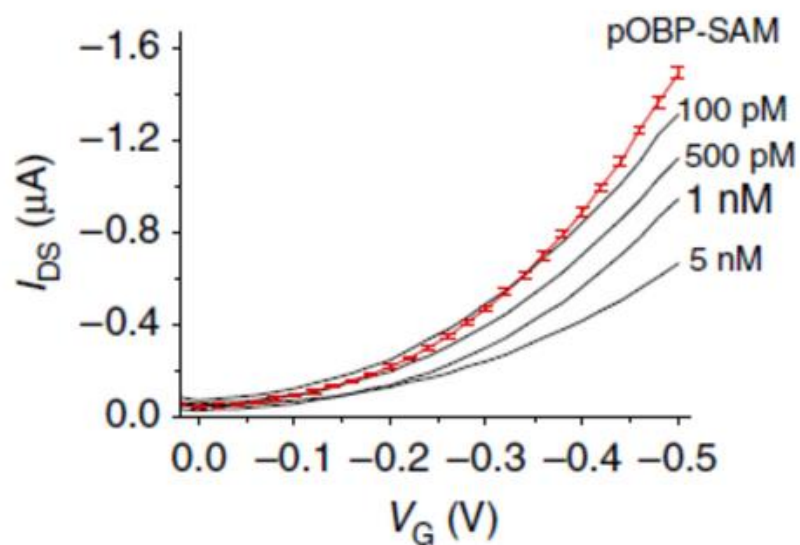
Symbol	Formula	Description
BPA		Bisphenol A diffusing in the electrolyte
Alkyl-BPA		4-(2-(4-(hexyloxy)phenyl)propan-2-yl)phenol
pBTTT		Poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)



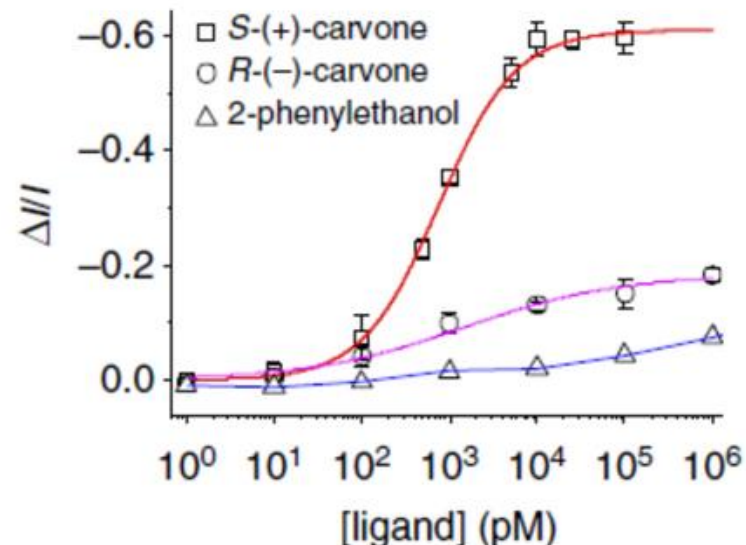
(a)



(b)



(c)



(d)

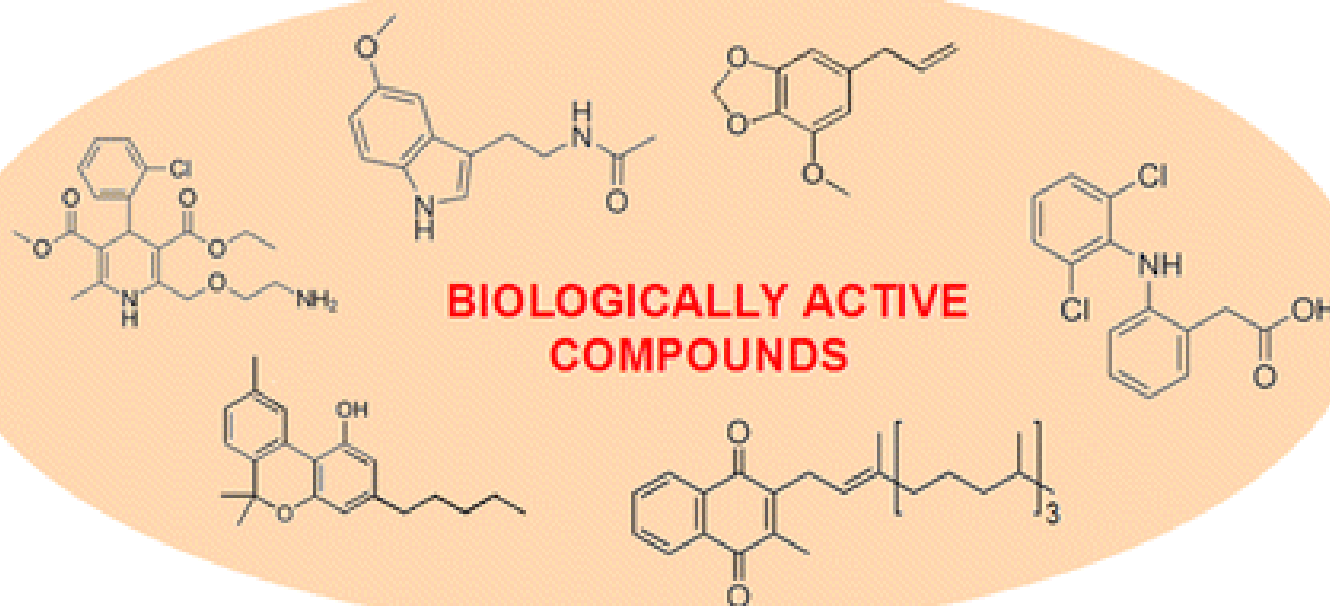
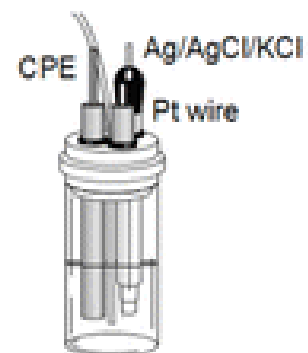
EXTRACTION



WASHING



**ELECTROCHEMICAL
DETECTION**





LITERATURE-Voltammetry of Hydrolysis Reactions

1. V. Mirceski, S Komorsky Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry, Theory and Application, 2007.
2. **R. Gulaboski** and L. Mihajlov, "Catalytic mechanism in successive two-step protein-film voltammetry—Theoretical study in square-wave voltammetry", *Biophys. Chem.* 155 (2011) 1-9.
3. **R. Gulaboski**, M. Lovric, V. Mirceski, I. Bogeski and M. Hoth, "Protein-film voltammetry: a theoretical study of the temperature effect using square-wave voltammetry.", *Biophys. Chem.* 137 (2008) 49-55.
4. **R. Gulaboski**, "Surface ECE mechanism in protein film voltammetry—a theoretical study under conditions of square-wave voltammetry", *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1015-1024.
5. Scholz, F.; Schroeder U.; **Gulaboski R**, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005
6. **Gulaboski, R.** Pereira, C. M. In Electrochemical Methods and Instrumentation in Food Analysis, in Handbook of Food Analysis Instruments, Otles, S. (ed.) Taylor & Francis, 2008 and 2015 2nd Edition
7. **R. Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553
8. **R. Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
9. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **R. Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* (2019) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
10. Scholz, F, Schroeder U, **Gulaboski R**, A Domenech-Carbo, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets, Experiments with Three-phase Electrode*, Springer Verlag, New York, pp. 2nd Edition, 2015

11. **R. Gulaboski**, V. Mirceski, R. Kappl, M. Hoth, M. Bozem, "Quantification of Hydrogen Peroxide by Electrochemical Methods and Electron Spin Resonance Spectroscopy" ***Journal of Electrochemical Society***, 166 (2019) G82-G101.
12. **Rubin Gulaboski**, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, ***Journal of Solid State Electrochemistry***, 23 (2019) 2493-2506.
13. Milkica Janeva, Pavlinka Kokoskarova, Viktorija Maksimova, **Rubin Gulaboski**, Square-wave voltammetry of two-step surface redox mechanisms coupled with chemical reactions-a theoretical overview, ***Electroanalysis***, 31 (2019) 1488-1506
14. **Gulaboski Rubin**, Milkica Janeva, Viktorija Maksimova, "New Aspects of Protein-film Voltammetry of Redox Enzymes Coupled to Follow-up Reversible Chemical Reaction in Square-wave Voltammetry", ***Electroanalysis***, 31 (2019) 946-956 .
15. P. Kokoskarova, M. Janeva, V. Maksimova, **R. Gulaboski**, "Protein-film Voltammetry of Two-step Electrode Enzymatic Reactions Coupled with an Irreversible Chemical Reaction of a Final Product-a Theoretical Study in Square-wave Voltammetry", ***Electroanalysis*** 31 (2019) 1454-1464.
16. P. Kokoskarova, **R. Gulaboski**, Theoretical Aspects of a Surface Electrode Reaction Coupled with Preceding and Regenerative Chemical Steps: Square-wave Voltammetry of a Surface CEC' Mechanism, ***Electroanalysis*** (2019)doi.org/10.1002/elan.201900491
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900491>

17. V. Mirceski, D. Guzijewski and **R. Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
18. **R. Gulaboski** and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochim. Acta*, 167 (2015) 219-225.
19. V. Mirceski, A. Aleksovska, B. Pejova, V. Ivanovski, B. Mitrova, N. Mitreska and **R. Gulaboski**, Thiol anchoring and catalysis of Gold nanoparticles at the liquid-liquid interface of thin-organic film modified electrodes", *Electrochem Commun.* 39 (2014) 5-8
20. V. Mirceski, Valentin and **R. Gulaboski**, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33 (2014). 1-12.
21. V. Mirceski, **R. Gulaboski**, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, *Electroanal.* 25 (2013) 2411–2422.
22. V. Mirčeski and **R. Gulaboski**, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry" *Croat. Chem. Acta* 76 (2003) 37-48.
23. V. Mirčeski, **R. Gulaboski** and F. Scholz, "Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene|water interface utilizing the reduction of Iodine in an immobilized droplet" *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 814-819.
24. **R. Gulaboski**, F. Borges, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, J. Garrido and A. F. Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes: recent achievements, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 10 (2007) 514-526.